

(12) NACH DEM VEREIN ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



10/5470637063



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
10. September 2004 (10.09.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/076041 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: B01D 71/70,
67/00, 69/10, C04B 41/45, B01D 61/02, 69/02

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): HERMSDORFER INSTITUT FÜR TECHNIS-
CHE KERAMIK E.V. [DE/DE]; Michael-Faraday-Str.1,
07629 Hermsdorf (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/001831

(22) Internationales Anmeldedatum:
25. Februar 2004 (25.02.2004)

(72) Erfinder; und

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): DUDZIAK, Gregor
[DE/DE]; Mevissenstr. 16, 50668 Köln (DE). HOYER,
Thomas [DE/DE]; Kranichfelder Strasse 5, 99438 Bad
Berka (DE). NICKEL, Andreas [DE/DE]; Lütge Varney
10, 58300 Wetter (DE). PUHLFUERSS, Petra [DE/DE];
Ortsstrasse 1, 07616 Buergele (DE). VOIGT, Ingolf
[DE/DE]; An der Eule 24, 07743 Jena (DE).

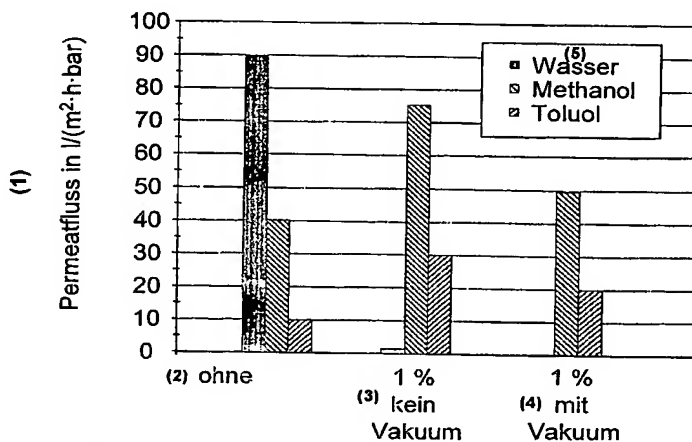
(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 08 110.0 26. Februar 2003 (26.02.2003) DE

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: CERAMIC NANOFILTRATION MEMBRANE FOR USE IN ORGANIC SOLVENTS AND METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF

(54) Bezeichnung: KERAMISCHE NANOFILTRATIONSMEMBRAN FÜR DIE VERWENDUNG IN ORGANISCHEN LÖSUNGSMITTELN UND VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG



(6) Permeatfluss einer 5 nm-TiO₂-Membran ohne Hydrophobierung und mit Hydrophobierung mit Tridekafluor-1,1,2,2-tetrahydrooctyltrichlorsilan in flüssiger Phase mit und ohne Vakuumunterstützung.

(1) PERMEATE FLOW IN...
(2) WITHOUT
(3) NO VACUUM
(4) WITH VACUUM
(5) WATER
(6) METHANOL
(7) TOLUENE

(6) PERMEATE FLOW OF A 5 NM TiO₂ MEMBRANE WITHOUT HYDROPHOBING AND WITH HYDROPHOBING WITH TRIDECAFLUORO-1,1,2,2-TETRAHYDROOCTYLTRICHLOROSILANE IN THE LIQUID PHASE WITH AND WITHOUT THE ASSISTANCE OF VACUUM

(57) Abstract: The aim of the invention is, while avoiding the shortcomings and the complicated procedures of the prior art, to create a ceramic nanofiltration membrane for use in organic solvents and to create a method for producing this membrane. To these ends, the invention provides that a mesoporous ceramic membrane, which has pore widths ranging from 2- 10 nm and which is normally used for ultrafiltration, is modified by treating it with a hydrophobing agent, preferably with a fluorinated silane. The invention can be used in a very diverse manner in the purification of organic solvents.

(57) Zusammenfassung: Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, unter Vermeidung der Mängel und der komplizierten Verfahrensweisen des Standes der Technik eine keramische Nanofiltrationsmembran für die Verwendung in organischen Lösungsmitteln sowie ein Verfahren zu deren Herstellung zu schaffen. Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, dass eine mesoporöse keramische Membran, mit Porenweiten zwischen 2 -10 nm, die üblicherweise für die Ultrafiltration eingesetzt wird, durch Behandlung mit einem Hydrophobierungsmittel, vorzugsweise ein fluoriertes Silan modifiziert

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2004/076041 A1



(74) **Anwälte:** OEHMKE, Volker usw.; Oehmke & Kollegen, Neugasse 13, 07743 Jena (DE).

(81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,

ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Keramische Nanofiltrationsmembran für die Verwendung in organischen Lösungsmitteln und Verfahren zu deren Herstellung

Die Erfindung betrifft eine keramische Nanofiltrationsmembran für die Verwendung in organischen Lösungsmitteln sowie ein Verfahren zu deren Herstellung.

Keramische Filterelemente besitzen in der Regel einen asymmetrischen Aufbau, bei dem auf einem porösen keramischen Träger (Support) dünne Membranschichten mit ein oder mehreren Zwischenschichten aufgetragen sind. Nach der Porengröße bzw. dem Rückhaltevermögen unterscheidet man verschiedene Membranfiltrationsbereiche wie Mikrofiltration, Ultrafiltration und Nanofiltration.

Der poröse keramische Träger gibt die äußere Form und die mechanische Stabilität des Filterelementes vor. Übliche Ausführungsformen sind Scheiben, die durch Foliengießen oder Pressen hergestellt werden und Rohre, die in den meisten Fällen steifplastisch extrudiert werden. Nach dem Sinterprozess, der je nach verwendetem keramischen Werkstoff zwischen 1200 °C und 1700 °C liegen kann, erhält man einen offenporigen keramischen Körper. Die Poren werden durch Hohlräume zwischen den Sinterkörnern gebildet (Zwischenkorporen). Es lassen sich je nach verwendeter Ausgangskorngröße und Kornform Porengrößen zwischen 1 µm und 10 µm einstellen.

Keramische Mikrofiltrationsmembranen werden in den meisten Fällen unter Verwendung eng klassierter keramischer Pulver hergestellt. Diese Pulver werden in einem geeigneten Lösungsmittel unter Verwendung von Hilfsstoffen (Dispergatoren) dispergiert. Der so entstehende Schlicker wird mit Lösungen organischer Bindemittel gemischt und anschließend zur Beschichtung des porösen keramischen Trägers eingesetzt. Im Kontakt mit dem porösen Träger dringt das Lösungsmittel in den Träger ein, wobei sich eine dünne keramische Schicht auf der Oberfläche bildet. Diese wird getrocknet und anschließend bei hoher Temperatur je nach verwendeter Feinheit des Pulvers zwischen 800 °C und 1400 °C eingebrannt (A. Burggraaf, K. Keizer, in *Inorganic Membranes*, ed. R. R. Bhavé, Van Nostrand Reinhold, New York, p. 10-63). Mit immer feiner werdenden keramischen Pulvern lassen sich auf diese Weise immer feinporigere Membranen herstellen. Die feinsten erhältlichen Pulver haben eine Teilchengröße von ca. 60-100 nm, woraus sich Membranen mit einer Po-

rengröße von ca. 30 nm herstellen lassen. Dies ist der obere Bereich der Ultrafiltration.

Keramische Ultrafiltrationsmembranen mit niedrigerer Trenngrenze lassen sich über die Sol-Gel-Technik in wässriger Lösung herstellen. Hierzu werden vorzugsweise Metallalkoholate in Wasser vollständig hydrolysiert. Es bilden sich kolloidale Hydroxid- und Oxidhydratteilchen, die durch Zusatz geringer Elektrolytmengen (Mineralsäure oder Alkalilauge) stabilisiert werden können. Diesen sogenannten Solen werden Lösungen organischer Bindemittel zugesetzt und die so entstehenden Lösungen zur Beschichtung verwendet. Als Träger dienen keramische Mikrofiltrationsmembranen oder grobe Ultrafiltrationsmembranen. Das Lösungsmittel der Sole dringt in den porösen Träger ein. Die Konzentrationserhöhung an der Oberfläche führt zu einem starken Viskositätsanstieg und der Bildung eines Gels. Dieses Gel wird anschließend vorsichtig getrocknet und schließlich bei Temperaturen zwischen 400 °C und 1000 °C eingebrannt. Auf diesem Wege lassen sich keramische Membranen für den unteren Bereich der Ultrafiltration mit schlitzförmigen Poren und einem Porendurchmesser zwischen 3 nm und 10 nm herstellen (I. Voigt, G. Mitreuter, M. Fütting, *CfI/Ber. DKG 79 (2002) E39-E44*).

Keramische Membranen für die Nanofiltration lassen sich über eine spezielle Form der Sol-Gel-Technik herstellen. Hierzu wird statt Wasser ein organisches Lösungsmittel eingesetzt und die Hydrolyse nur mit einer definierten Menge Wasser unterstöchiometrisch zur Anzahl der hydrolysierbaren Alkoholatgruppen durchgeführt. Gleichzeitig beginnen die gebildeten Hydroxidgruppen unter Wasserabspaltung zu kondensieren. Die so entstehenden Oligomere werden mit zunehmender Kettenlänge im weiteren Kettenwachstum gehemmt, es bildet sich ebenfalls der Zustand eines Sols, der in diesem speziellen Fall auch als polymeres Sol bezeichnet wird (C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel-Science, Academic Prss, Inc., 1990*). Durch eine starke Verdünnung des Sols kann dieser Zustand über mehrere Tage stabilisiert werden. Ein Zusatz von Binder ist auf Grund der polymeren Struktur des Sols nicht erforderlich. Das Prinzip der Schichtbildung ist wiederum vergleichbar mit dem bei den keramischen Schlickern und partikulären Solen. Das Lösungsmittel dringt in die Poren ein, die Viskosität der Oberflächenschicht steigt, es bildet sich ein Gel. Dieses wird getrocknet und anschließend bei Temperaturen zwischen 200 °C und 600 °C eingebrannt. Man erhält auf diese Weise zylinderförmige Poren mit einem mittleren Porendurchmesser kleiner 2 nm. Voigt et al. (*Proc. of 5th Inter. Conf. on*

Inorg. Membr. (5th ICIM), 22.-26.07.1998, Nagoya, Japan p. 42-45) stellen auf diese Weise TiO₂-Nanofiltrations-Membranen mit einem mittleren Porendurchmesser von 0,9 nm, einem Wasserfluss von 20 l/(m²·h·bar) und einer molekularen Trenngrenze (90 %iger Rückhalt) in wässriger Lösung von 450 g/mol her (**J. Membr. Sci. 174 (2000) 123-133**).

WO98/17378 beschreibt eine anorganische Nanofiltrationsmembran, die aus gesinterten Metalloxidteilchen in einer abgestuften Schichtfolge auf einem monolithischen keramischen Mehrkanalträger besteht. Dieser trägt auf den Kanalwänden eine Mikrofiltrationsschicht, diese eine Ultrafiltrationsschicht und diese schließlich eine Nanofiltrationsschicht, deren äquivalenter Porendurchmesser vor der Sinterung im Bereich zwischen 0,5 nm bis 1,5 nm liegt und die eine Trennkante zwischen 100 und 2000 Dalton aufweist. Die Nanofiltrationsmembran besteht vorzugsweise aus Zirkoniumoxid und sie wird vorzugsweise im Sol-Gel-Verfahren durch Hydrolyse im alkoholischen Medium hergestellt. Anwendungsgebiet ist die Aufbereitung von Salzlösungen (beispielsweise NaCl-Lösungen) bei der Regenerierung von Ionentauscherharzen, die bei der Raffination von Rohrzucker eingesetzt werden. Es geht also hier um wässrige Lösungen, nicht um organische Lösungsmittel.

Nach der Porengröße unterscheidet man Makroporen mit einer Porengröße > 100 nm, Mesoporen mit einer Porengröße zwischen 100 nm und 2 nm und Mikroporen mit einer Porengröße kleiner 2 nm. Keramische Ultrafiltrationsmembranen besitzen demnach vorzugsweise Mesoporen, keramische Nanofiltrationsmembranen Mikroporen.

Untersucht man die beschriebenen Nanofiltrationsmembranen bezüglich ihres Trennverhaltens in organischen Lösungsmitteln, so stellt man überraschend fest, dass der Fluss im Vergleich zu Wasser stark absinkt. Bei den TiO₂-Membranen mit einer Porengröße von 0,9 nm wird ein Fluss von < 5 l/(m²·h·bar) gemessen. Gleichzeitig steigt die Trenngrenze auf > 2000 g/mol an.

Um keramische Nanofiltrationsmembranen für die Anwendung im organischen Lösungsmittel zu erhalten, wurde versucht, den Fluss der organischen Lösungsmittel durch die Membranporen unter Verwendung von Mischoxiden zu verbessern.

Guizard et al. (**Desalination** 147 (2002) 275-280) untersuchten die Mischoxide $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ und $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$. Sie erhielten mikroporöse keramische Membranen mit Porenradien ≤ 1 nm mit kaum verbessertem Permeationsverhalten.

Tsuru et al. (**J. Coll. Interf. Sci.** 228 (2000) 292-296, **J. Membr. Sci.** 185 (2001) 253-261) untersuchten das Verhalten von $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ -Membranen, hergestellt über einen Sol-Gel-Prozess. Sie variierten die Porengröße zwischen 1 nm und 5 nm. Auch dies führte nicht zu einem Fluss, wie er im wässrigen Lösungsmittel erreicht wurde.

Eigene Untersuchungen ergaben, dass die Ursache für dieses Verhalten in der starken Hydrophilie der keramischen Mikroporen besteht, die dadurch hervorgerufen wird, dass sich Wasser bzw. OH-Gruppen an die oxidische Oberfläche anlagern. Diese Mikroporen sind für organische Lösungsmittelmoleküle nicht durchlässig. Ein Transport findet über größere Poren und/oder Defekte statt, die nur einen geringen Anteil am Gesamtporenvolumen haben. Hierdurch sinkt der Fluss im Vergleich zum Wasserfluss. Die Rückhaltung dieser größeren Poren bzw. Defekte liegt deutlich oberhalb der Mikroporen.

Gestaltet man die Mikroporen hydrophob, so sollte die Permeation von Wasser behindert und möglicher Weise völlig eingeschränkt werden. Überraschenderweise verbessert sich der Fluss organischer Lösungsmittel und die Rückhaltung in organischen Lösungsmitteln gelöster Moleküle verbessert sich gegenüber der hydrophilen NF-Membran nicht.

WO92/06775 beansprucht eine Nanofiltrationsmembran, bei der ein Träger aus einer anorganischen Substanz mit einer ersten Schicht aus einem porösen anorganischen Material mit einem Porenradius kleiner 10 nm beschichtet ist und eine zweite aktive Schicht mit einer Dicke von 0,1 μm -1 μm enthält, die aus einem organischen Polymer besteht.

WO99/61140 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung hydrophober anorganischer Membranen durch ein Sol-Gel-Verfahren, bei dem Alkoholate mit mindestens einer nichthydrolysierbaren Kohlenwasserstoff-Gruppe Verwendung finden. Diese werden dem Hydrolyseprozess zugegeben, nachdem die Hydrolyse der reinen Alkoholate bis zu einem bestimmten Punkt fortgeschritten ist. Als Beispiel für Alkoholate mit nichthydrolysierbaren Kohlenwasserstoffgrup-

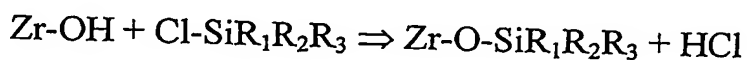
pen wird Methyltriethoxysilan beschrieben. Es entsteht ein Sol, dass die Hydrophobierungskomponente enthält. Im Ergebnis erhält man mikroporöse hydrophobe Membranen mit Porengrößen von 0,5 nm und 0,7 nm, die für die Gastrennung eingesetzt werden können.

WO99/29402 beschreibt eine anorganische Filtermembran, die aus einem Support beschichtet mit einer Membran besteht, die kovalent gebundene organo-mineralische oder mineralische Titanium- oder Zirkoniumgruppen enthält.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, unter Vermeidung der Mängel und der komplizierten Verfahrensweisen des Standes der Technik eine keramische Nanofiltrationsmembran für die Verwendung in organischen Lösungsmitteln sowie ein Verfahren zu deren Herstellung zu schaffen.

Diese Aufgabe wird durch die in Patentansprüchen beschriebene Erfindung gelöst.

Im Gegensatz zum geschilderten Stand der Technik werden nach vorliegender Erfindung die Poren mesoporöser keramischer Membranen, die üblicherweise für die Ultrafiltration eingesetzt werden, durch nachträgliche Behandlung mit einem Hydrophobierungsmittel modifiziert. Die Porengröße liegt dabei zwischen 2 nm und 10 nm, vorzugsweise zwischen 2 nm und 5 nm. Die Membran besteht aus Oxiden des Aluminium, Silizium, Zirkonium oder Titanium oder Mischungen derselben. Als Hydrophobierungsmittel wird vorzugsweise ein Silan der allgemeinen Formel $R_1R_2R_3R_4Si$ verwendet, wobei zwischen eine und drei, vorzugsweise eine, der Gruppen R_1 - R_4 hydrolysierbare Gruppen wie z.B. $-Cl$, $-OCH_3$ oder $-O-CH_2-CH_3$ sind. Die verbleibenden Gruppen sind nicht hydrolysierbare Gruppe wie z.B. Alkylgruppen, Phenylgruppen, die zur Erhöhung der hydrophoben Wirkung zumindest teilweise fluoriert sein können. Die Bindung des Hydrophobierungsmittels an die Membranoberfläche erfolgt durch Kondensationsreaktion der hydrolysierbaren Gruppen mit OH-Gruppen an der Oberfläche der oxidischen Membran nach folgender Reaktionsgleichung:



Die vorzugsweise Verwendung eines Hydrophobierungsmittels mit nur einem hydrolysierbaren Substituenten führt dazu, dass eine monomolekulare Schicht

angelagert wird, ohne dass die Moleküle des Hydrophobierungsmittels untereinander reagieren.

Die Modifizierung der mesoporösen keramischen Membranen unter Verwendung der beschriebenen Hydrophobierungsmittel kann entweder in flüssiger Phase durch Tränken der Membran in einer Lösung des Hydrophobierungsmittels erfolgen, oder aber in gasförmiger Phase durch Anlegung eines Vakuums oder Verwendung eines Trärgases.

Durch Anwendung einer Druckdifferenz zwischen Vorder- und Rückseite der Membran kann das Eindringen des Hydrophobierungsmittels unterstützt werden. Zur besseren Fixierung des Hydrophobierungsmittels kann zum Schluss eine thermische Behandlung zwischen 100°C und 400°C, vorzugsweise zwischen 150 °C und 300 °C, angewendet werden.

Die Erfindung wird nachstehend an drei Ausführungsbeispielen näher erläutert. Die beigefügten Zeichnungen stellen dar:

Fig. 1: Permeatfluß einer 3 nm-ZrO₂-Membran ohne und mit Hydrophobierung mit n-Octyldimethylchlorsilan in flüssiger Phase (Beispiel 1),

Fig. 2: Permeatfluß einer 5 nm-ZrO₂-Membran ohne und mit Hydrophobierung mit Tridekafluor-1,1,2,2,-tetrahydrooctyltrichlorsilan in flüssiger Phase mit und ohne Vakuumunterstützung (Beispiel 2) und

Fig. 3: Permeatfluß einer 3 nm-ZrO₂-Membran ohne und mit Hydrophobierung mit Trimethylchlorsilan in der Gasphase (Beispiel 3).

Beispiel 1: Hydrophobierung mit n-Octyldimethylchlorsilan in flüssiger Phase

Bei n-Octyldimethylchlorsilan handelt es sich um ein Molekül mit einer hydrolysierbaren Gruppe (-Cl), zwei nicht hydrolysierbaren Methylgruppen (-CH₃)

und einer nichthydrolysierbaren Octylgruppe $-(\text{CH}_2)_7\text{-CH}_3$). 1 g dieser Verbindung wird in 100 g n-Heptan gelöst.

Eine mesoporöse ZrO_2 -Membran (Hersteller inochemic GmbH) mit einer mittleren Porengröße von 3 nm wird in diese Lösung eingetaucht. Nach einer Verweilzeit von 2 min wird die Membran aus der Lösung herausgenommen, 10 min an Luft getrocknet und anschließend 30 min bei 175 °C im Trockenschrank behandelt.

Die Hydrophobierung zeigt sich durch ein anderes Benetzungsverhalten gegenüber Wasser. Die unbehandelte ZrO_2 -Membran wird so gut benetzt, dass ein Randwinkel $< 10^\circ$ gemessen wird. Nach der Hydrophobierung zeigt die Oberfläche einen Randwinkel von 80° .

Die Untersuchung des Lösungsmittelflusses erfolgt im Cross-Flow-Verfahren bei einem Transmembrandruck von 3 bar und einer Überströmgeschwindigkeit von 2 m/s. Die Hydrophobierung mit n-Octyldimethylchlorsilan führt zu einer starken Herabsetzung des Wasserflusses von $95 \text{ l}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$ auf $1,5 \text{ l}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$. Im Gegensatz dazu steigt der Methanolfluss von $32 \text{ l}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$ auf $51 \text{ l}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$ und der Toluolfluss von $18 \text{ l}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$ auf $22 \text{ l}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$.

Trenngrenzenmessungen mit Polystyrolstandards in Toluol bei einem Transmembrandruck von 3 bar und einer Überströmgeschwindigkeit von 2 m/s ergeben für die nicht hydrophobierte 3 nm- ZrO_2 -Membran eine Trenngrenze (90 %iger Rückhalt) von 1025 g/mol. Nach der Hydrophobierung sinkt die Trenngrenze auf 660 g/mol.

Beispiel 2: Hydrophobierung mit Tridekafluor-1,1,2,2,-tetrahydrooctyltrichlorsilan in flüssiger Phase

Bei Tridekafluor-1,1,2,2,-tetrahydrooctyltrichlorsilan handelt es sich um ein Molekül mit drei hydrolysierbaren Gruppen (-Cl) und einer langkettigen, stark fluorierten, nicht hydrolysierbaren Gruppe. 1 g dieser Verbindung wird in einer Mischung von 50 g Ethanol (99,8 %) und 50 g Heptan gelöst.

Eine mesoporöse TiO_2 -Membran mit einer mittleren Porengröße von 5 nm (Hersteller Inoceramic GmbH) wird in diese Lösung eingetaucht. Nach einer Verweilzeit von 2 min wird die Membran aus der Lösung herausgenommen, 10 min an Luft getrocknet und anschließend 30 min bei 175 °C im Trockenschrank behandelt.

Die Hydrophobierung zeigt sich durch ein anderes Benetzungsverhalten gegenüber Wasser. Die unbehandelte TiO_2 -Membran wird so gut benetzt, dass ein Randwinkel $< 10^\circ$ gemessen wird. Nach der Hydrophobierung zeigt die Oberfläche einen Randwinkel von 120° .

Die Untersuchung des Lösungsmittelflusses erfolgt im Cross-Flow-Verfahren bei einem Transmembrandruck von 3 bar und einer Überströmgeschwindigkeit von 2 m/s. Die Hydrophobierung mit Tridekafluor-1,1,2,2,-tetrahydrooctyltrichlorilan führt zu einer starken Herabsetzung des Wasserflusses von $90 \text{ l}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$ auf $2 \text{ l}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$. Im Gegensatz dazu steigt der Methanolfluss von $40 \text{ l}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$ auf $75 \text{ l}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$ und der Toluolfluss von $10 \text{ l}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$ auf $30 \text{ l}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$.

Trenngrenzenmessungen mit Polystyrolstandards in Toluol bei einem Transmembrandruck von 3 bar und einer Überströmgeschwindigkeit von 2 m/s von ergeben für die nicht hydrophobierte 5 nm- TiO_2 -Membran eine Trenngrenze (90 %iger Rückhalt) von 1800 g/mol. Nach der Hydrophobierung sinkt die Trenngrenze auf 1200 g/mol.

Die Hydrophobierung kann dadurch unterstützt werden, dass man auf der Membranrückseite Vakuum anlegt und das Hydrophobierungsmittel in die Membranporen hereinzieht. Legt man bei der Hydrophobierung mit 1 %iger n-Octyldimethylchlorsilan-Lösung in n-Heptan ein Vakuum von 60 mbar an, so lässt sich unter den beschriebenen Versuchsbedingungen kein Wasserfluss messen. Der Methanolfluss beträgt $50 \text{ l}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$, der Toluolfluss $20 \text{ l}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$.

Beispiel 3: Hydrophobierung mit Trimethylchlorsilan in der Gasphase

Trimethylchlorsilan besitzt eine hydrolysierbare Gruppe (-Cl) und drei Methylgruppen, die zur Hydrophobierung genutzt werden.

Eine Glasschale mit Trimethylchlorsilan wird auf den Boden eines verschließbaren Behälters gestellt. Die Einwaage an Trimethylchlorsilan beträgt 2 g pro Quadratdezimeter zu beschichtender Oberfläche. Mesoporöse ZrO_2 -Membranen (Hersteller inochem GmbH) einer Porengröße von 3 nm werden in dem Behälter, oberhalb des Hydrophobierungsmittels so angeordnet, dass kein Kontakt zum Trimethylchlorsilan besteht. Der Behälter wird verschlossen und mittels einer Membranpumpe bis zu einem Druck von ca. 250 mbar evakuiert, bei dem Trimethylchlorsilan bei Raumtemperatur zu sieden beginnt. Die Pumpe wird abgeschaltet. Durch verdampfendes Trimethylchlorsilan steigt der Druck im Behälter. Nach einer Wartezeit von 10 min wird erneut evakuiert. Insgesamt wird diese Prozedur dreimal (bei Raumtemperatur) wiederholt. Anschließend werden die Membranen 1 h bei 150 °C an Luft getempert.

Die Hydrophobierung zeigt sich durch ein anders Benetzungsverhalten gegenüber Wasser. Die unbehandelte ZrO_2 -Membran benetzt so gut, dass ein Randwinkel $< 10^\circ$ gemessen wird. Nach der Hydrophobierung zeigt die Oberfläche einen Randwinkel von 40° .

Die Untersuchung des Lösungsmittelflusses erfolgt im Cross-Flow-Verfahren bei einem Transmembrandruck von 3 bar und einer Überströmgeschwindigkeit von 2 m/s. Die Hydrophobierung mit Trimethylchlorsilan führt zu einer starken Herabsetzung des Wasserflusses von $95 \text{ l}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$ auf $4,5 \text{ l}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$. Im Gegensatz dazu steigt der Methanolfluss von $32 \text{ l}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$ auf $45 \text{ l}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$ und der Toluolfluss von $18 \text{ l}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$ auf $30 \text{ l}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$.

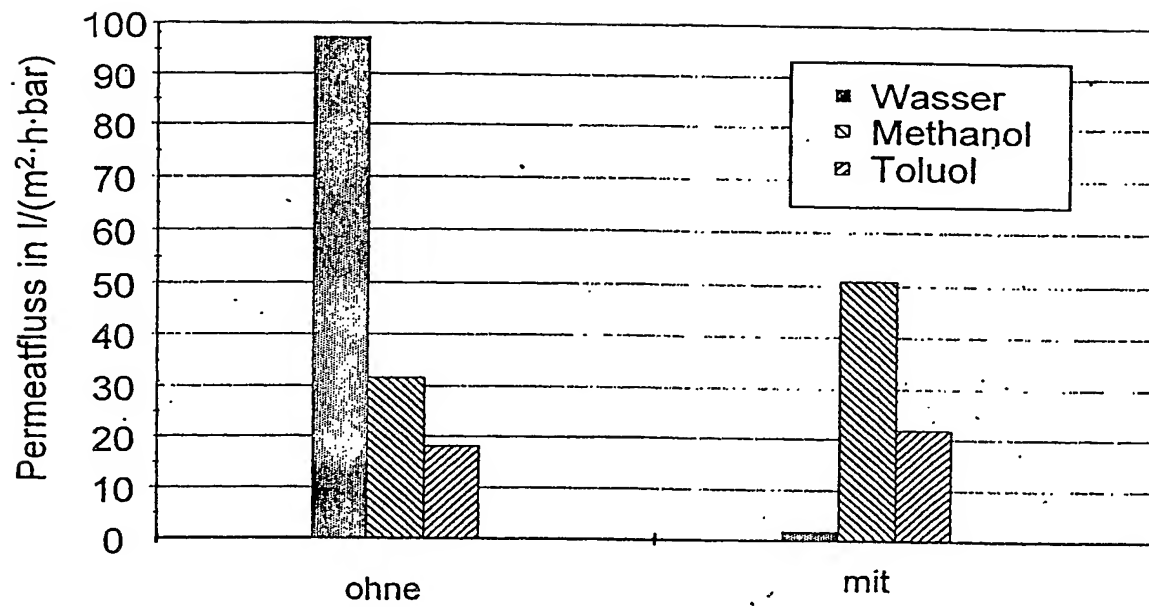
Trenngrenzenmessungen mit Polystyrolstandards in Toluol bei einem Transmembrandruck von 3 bar und einer Überströmgeschwindigkeit von 2 m/s ergeben für die nicht hydrophobierte 3 nm- ZrO_2 -Membran eine Trenngrenze (90 %iger Rückhalt) von 1025 g/mol. Nach der Hydrophobierung sinkt die Trenngrenze auf 800 g/mol.

Patentansprüche

1. Keramische Nanofiltrationsmembran für die Verwendung in organischen Lösungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, dass eine mesoporöse keramische Membran, die üblicherweise für die Ultrafiltration eingesetzt wird, durch Behandlung mit einem Hydrophobierungsmittel modifiziert ist.
2. Keramische Membran nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Porengröße der mesoporösen Membran zwischen 2 nm und 10 nm, vorzugsweise zwischen 2 nm und 5 nm beträgt.
3. Keramische Membran nach einem der bisherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die mesoporöse keramische Membran aus einem Metalloxid, vorzugsweise aus TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 oder SiO_2 oder Mischungen zweier oder mehrerer dieser Oxide besteht.
4. Keramische Membran nach einem der bisherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das zur Modifizierung verwendete Hydrophobierungsmittel ein Silan der allgemeinen Formel $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4\text{Si}$ ist.
5. Keramische Membran nach Anspruch 4 dadurch gekennzeichnet, dass zwischen eine und drei, vorzugsweise jedoch eine der Gruppen $\text{R}_1\text{-R}_4$ hydrolysierbare Gruppen wie z.B. $-\text{Cl}$, $-\text{OCH}_3$ oder $-\text{O-CH}_2\text{-CH}_3$ sind.
6. Keramische Membran nach Anspruch 4 dadurch gekennzeichnet, dass zwischen eine und drei, vorzugsweise jedoch drei der Gruppen $\text{R}_1\text{-R}_4$ nicht hydrolysierbare Gruppen wie z.B. Alkylgruppen, Phenylgruppen sind.
7. Keramische Membran nach Anspruch 6 dadurch gekennzeichnet, dass zur Erhöhung der hydrophoben Wirkung mindestens eine der nicht hydrolysierbaren Substituenten zumindest teilweise fluoriert ist.
8. Verfahren zur Herstellung einer keramischen Membran nach einem der bisherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Modifizierung der mesoporösen Membran durch Tränken mit dem Hydrophobierungsmittel in flüssiger Phase erfolgt.

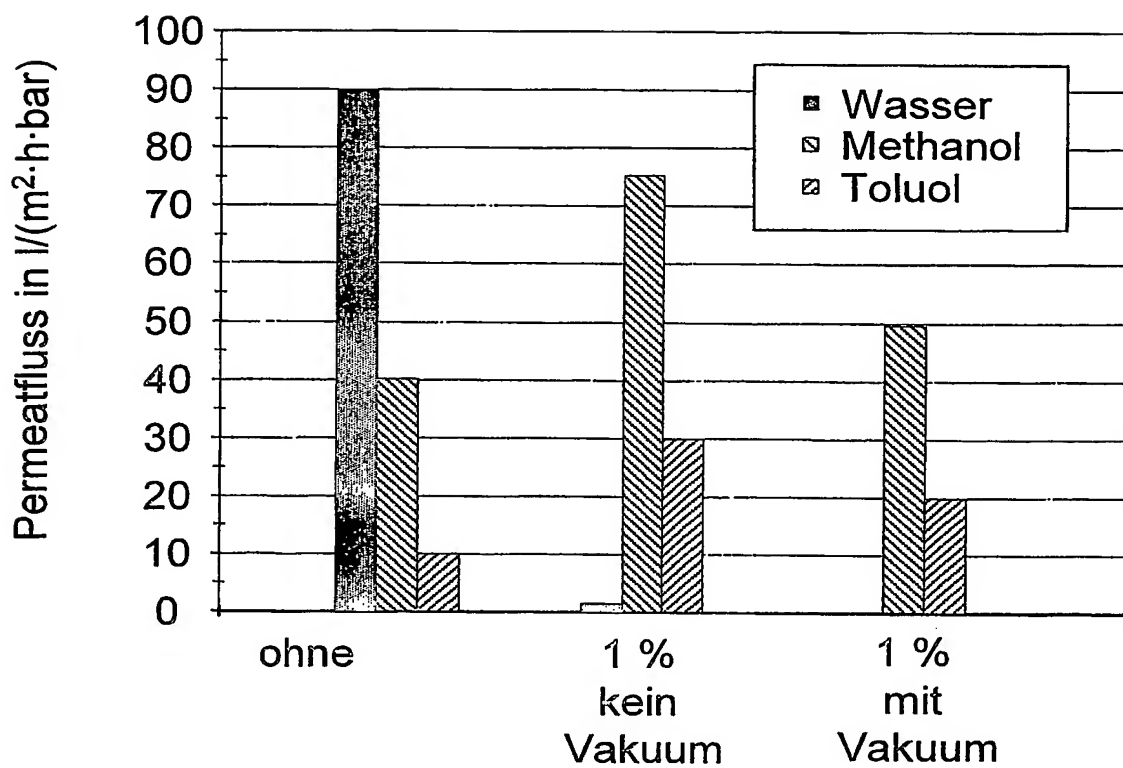
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Eindringen des Hydrophobierungsmittels durch eine Druckdifferenz zwischen Vorder- und Rückseite der Membran unterstützt wird.
10. Verfahren zur Herstellung einer keramischen Membran nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Modifizierung der mesoporesen Membran mit dem Hydrophobierungsmittel aus der Gasphase erfolgt.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass nach der Behandlung mit dem Hydrophobierungsmittel eine thermische Behandlung zwischen 100 °C und 400 °C, vorzugsweise zwischen 150 °C und 300 °C angewendet wird.

Fig. 1



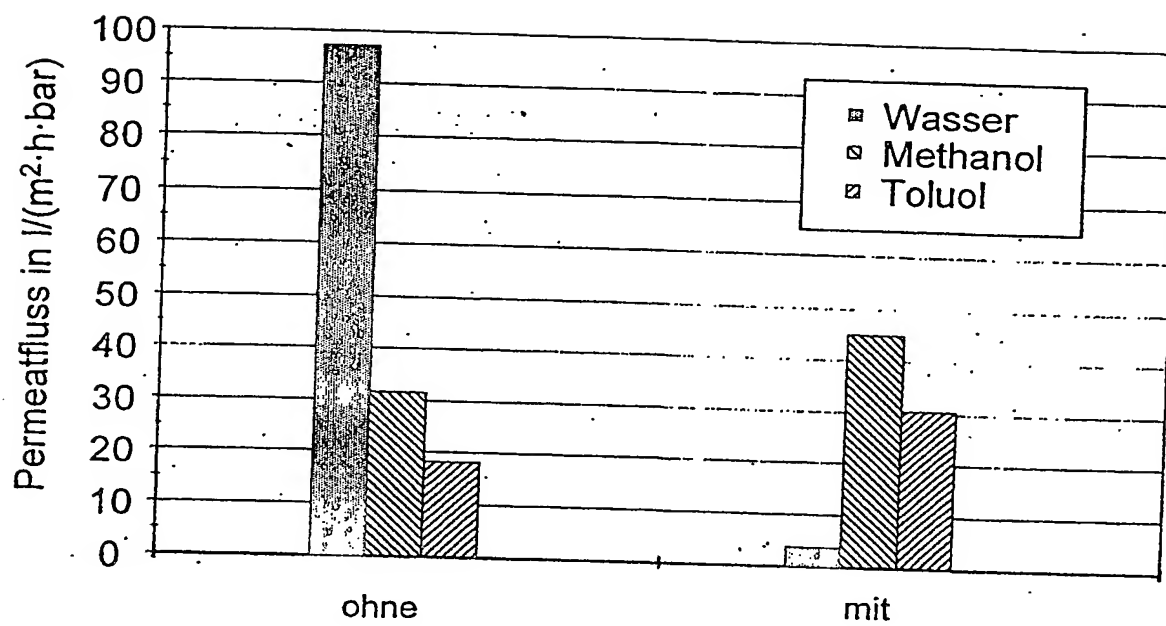
Permeatfluss einer 3 nm-ZrO₂-Membran ohne
und mit Hydrophobierung mit n-Octyldimethylchlorsilan in flüssiger Phase

Fig. 2



Permeatfluss einer 5 nm-TiO₂-Membran ohne Hydrophobierung und mit Hydrophobierung mit Tridekafluor-1,1,2,2,-tetrahydrooctyltrichlorsilan in flüssiger Phase mit und ohne Vakuumunterstützung.

Fig. 3



Permeatfluss einer 3 nm-ZrO₂-Membran ohne
und mit Hydrophobierung mit Trimethylchlorsilan in der Gasphase

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

National Application No

PC/EP2004/001831

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01D71/70 B01D67/00 B01D69/10 C04B41/45 B01D61/02
B01D69/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01D C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 320 033 A (HOOGOVENS GROEP BV) 14 June 1989 (1989-06-14) column 4, line 10 - line 17 column 3, line 42 - line 50 column 5, line 17 - line 37 column 7, line 58 - column 8, line 18	1,3-6,8, 11
X	US 6 383 386 B1 (PENTH BERND ET AL) 7 May 2002 (2002-05-07) column 1, line 29 - line 39; claim 32; examples column 5, line 1 - line 40 ----- -/--	1,4-8,11

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 July 2004

Date of mailing of the international search report

23/07/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Goers, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP2004/001831

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	WU C ET AL: "A new inorganic-organic negatively charged membrane: membrane preparation and characterizations" JOURNAL OF MEMBRANE SCIENCE, ELSEVIER SCIENTIFIC PUBL.COMPANY. AMSTERDAM, NL, vol. 224, no. 1-2, 15 October 2003 (2003-10-15), pages 117-125, XP004467672 ISSN: 0376-7388 paragraphs '0001!, '02.1!, '02.2!, '03.6!; figure 1	1,3-6,8, 11
X	DE 101 39 559 A (CREAVIS TECH & INNOVATION GMBH) 20 February 2003 (2003-02-20) paragraphs '0042!, '0048!; claims; examples 2,V	1,3
A	US 5 342 521 A (BARDOT COLETTE ET AL) 30 August 1994 (1994-08-30) cited in the application abstract column 2, line 25 - line 59 column 3, line 3 - line 39	1-3
A	DE 41 05 834 A (SEITZ MARTIN) 27 August 1992 (1992-08-27) column 1, line 34 - line 42; claims 1-4,11	1
A	WO 99/15262 A (SCHMIDT FRIEDRICH GEORG ; PENTH BERND (DE); HOERPEL GERHARD (DE); HYIN) 1 April 1999 (1999-04-01) claim 60; examples 1.8,1.9,2.4	1,3-6,8
A	US 6 030 632 A (SAWAN SAMUEL P ET AL) 29 February 2000 (2000-02-29) column 7, line 18 - line 39; example 13	1,3,4,8, 11
A	DE 42 00 104 A (RENNEBECK KLAUS) 8 July 1993 (1993-07-08) the whole document	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/001831

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0320033	A	14-06-1989	NL 8702759 A AT 70468 T DE 3867048 D1 EP 0320033 A1 ES 2027373 T3 GR 3003651 T3 JP 1826663 C JP 2002847 A US 4981590 A US 5089299 A	16-06-1989 15-01-1992 30-01-1992 14-06-1989 01-06-1992 16-03-1993 28-02-1994 08-01-1990 01-01-1991 18-02-1992
US 6383386	B1	07-05-2002	DE 19824666 A1 CA 2272310 A1 CA 2272312 A1 CA 2272314 A1 CA 2272318 A1 CA 2299461 A1 CA 2299472 A1 WO 9962620 A1 WO 9962624 A1 WO 9915260 A1 WO 9915272 A1 WO 9915262 A1 WO 9915257 A1 EP 0951355 A1 EP 0959981 A1 EP 0939669 A1 EP 0946270 A1 EP 1017476 A1 EP 1007193 A1 JP 2002516740 T JP 2002516744 T NO 992432 A NO 992433 A NO 992434 A NO 992435 A NO 20000437 A NO 20000438 A PL 338474 A1 PL 338562 A1 US 6309545 B1 US 6299778 B1 US 6340379 B1 US 6299668 B1 US 6620320 B1 US 2002023874 A1 US 2002023419 A1	09-12-1999 01-04-1999 01-04-1999 01-04-1999 01-04-1999 09-12-1999 09-12-1999 09-12-1999 09-12-1999 01-04-1999 01-04-1999 01-04-1999 01-04-1999 27-10-1999 01-12-1999 08-09-1999 06-10-1999 12-07-2000 14-06-2000 11-06-2002 11-06-2002 12-07-1999 12-07-1999 12-07-1999 12-07-1999 03-04-2000 03-04-2000 06-11-2000 06-11-2000 30-10-2001 09-10-2001 22-01-2002 09-10-2001 16-09-2003 28-02-2002 28-02-2002
DE 10139559	A	20-02-2003	DE 10139559 A1 WO 03013708 A2	20-02-2003 20-02-2003
US 5342521	A	30-08-1994	FR 2668077 A1 DE 69112076 D1 DE 69112076 T2 DK 555269 T3 EP 0555269 A1 ES 2077249 T3 WO 9206775 A1	24-04-1992 14-09-1995 11-04-1996 08-01-1996 18-08-1993 16-11-1995 30-04-1992

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP2004/001831

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5342521	A		JP 6502116 T	10-03-1994
DE 4105834	A	27-08-1992	DE 4105834 A1	27-08-1992
WO 9915262	A	01-04-1999	DE 19741498 A1	25-03-1999
			DE 19811708 A1	23-09-1999
			DE 19812035 A1	23-09-1999
			DE 19820580 A1	11-11-1999
			DE 19824666 A1	09-12-1999
			CA 2272310 A1	01-04-1999
			CA 2272312 A1	01-04-1999
			CA 2272314 A1	01-04-1999
			CA 2272318 A1	01-04-1999
			WO 9915260 A1	01-04-1999
			WO 9915272 A1	01-04-1999
			WO 9915262 A1	01-04-1999
			WO 9915257 A1	01-04-1999
			EP 0951355 A1	27-10-1999
			EP 0959981 A1	01-12-1999
			EP 0939669 A1	08-09-1999
			EP 0946270 A1	06-10-1999
			NO 992432 A	12-07-1999
			NO 992433 A	12-07-1999
			NO 992434 A	12-07-1999
			NO 992435 A	12-07-1999
			US 6309545 B1	30-10-2001
			US 6299778 B1	09-10-2001
			US 6340379 B1	22-01-2002
			US 6299668 B1	09-10-2001
			US 2002023874 A1	28-02-2002
			US 2002023419 A1	28-02-2002
			CA 2299461 A1	09-12-1999
			CA 2299472 A1	09-12-1999
			WO 9962620 A1	09-12-1999
			WO 9962624 A1	09-12-1999
			EP 1017476 A1	12-07-2000
			EP 1007193 A1	14-06-2000
			JP 2002516740 T	11-06-2002
			JP 2002516744 T	11-06-2002
			NO 20000437 A	03-04-2000
			NO 20000438 A	03-04-2000
			PL 338474 A1	06-11-2000
			PL 338562 A1	06-11-2000
			US 6383386 B1	07-05-2002
			US 6620320 B1	16-09-2003
US 6030632	A	29-02-2000	US 5490938 A	13-02-1996
			AT 184780 T	15-10-1999
			AU 692220 B2	04-06-1998
			AU 1515495 A	10-07-1995
			DE 69420862 D1	28-10-1999
			DE 69420862 T2	18-05-2000
			EP 0735852 A1	09-10-1996
			EP 0891712 A1	20-01-1999
			JP 9510629 T	28-10-1997
			WO 9517152 A1	29-06-1995
			US 6126931 A	03-10-2000
			US 6264936 B1	24-07-2001

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/001831

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6030632	A	US 5869073 A	09-02-1999
		US 5681468 A	28-10-1997
DE 4200104	A	DE 4200104 A1	08-07-1993

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

ationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/001831

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 B01D71/70 B01D67/00 B01D69/10 C04B41/45 B01D61/02
B01D69/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchterter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B01D C04B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 320 033 A (HOOGOVS GROEP BV) 14. Juni 1989 (1989-06-14) Spalte 4, Zeile 10 - Zeile 17 Spalte 3, Zeile 42 - Zeile 50 Spalte 5, Zeile 17 - Zeile 37 Spalte 7, Zeile 58 - Spalte 8, Zeile 18	1, 3-6, 8, 11
X	US 6 383 386 B1 (PENTH BERND ET AL) 7. Mai 2002 (2002-05-07) Spalte 1, Zeile 29 - Zeile 39; Anspruch 32; Beispiele Spalte 5, Zeile 1 - Zeile 40	1, 4-8, 11
	-/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

16. Juli 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

23/07/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Goers, B

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

ationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/001831

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	<p>WU C ET AL: "A new inorganic-organic negatively charged membrane: membrane preparation and characterizations" JOURNAL OF MEMBRANE SCIENCE, ELSEVIER SCIENTIFIC PUBL.COMPANY. AMSTERDAM, NL, Bd. 224, Nr. 1-2, 15. Oktober 2003 (2003-10-15), Seiten 117-125, XP004467672 ISSN: 0376-7388 Absätze '0001!, '02.1!, '02.2!, '03.6!; Abbildung 1</p>	1,3-6,8, 11
X	<p>DE 101 39 559 A (CREAVIS TECH & INNOVATION GMBH) 20. Februar 2003 (2003-02-20) Absätze '0042!, '0048!; Ansprüche; Beispiele 2,V</p>	1,3
A	<p>US 5 342 521 A (BARDOT COLETTE ET AL) 30. August 1994 (1994-08-30) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung Spalte 2, Zeile 25 - Zeile 59 Spalte 3, Zeile 3 - Zeile 39</p>	1-3
A	<p>DE 41 05 834 A (SEITZ MARTIN) 27. August 1992 (1992-08-27) Spalte 1, Zeile 34 - Zeile 42; Ansprüche 1-4,11</p>	1
A	<p>WO 99/15262 A (SCHMIDT FRIEDRICH GEORG ; PENTH BERND (DE); HOERPEL GERHARD (DE); HYIN) 1. April 1999 (1999-04-01) Anspruch 60; Beispiele 1.8,1.9,2.4</p>	1,3-6,8
A	<p>US 6 030 632 A (SAWAN SAMUEL P ET AL) 29. Februar 2000 (2000-02-29) Spalte 7, Zeile 18 - Zeile 39; Beispiel 13</p>	1,3,4,8, 11
A	<p>DE 42 00 104 A (RENNEBECK KLAUS) 8. Juli 1993 (1993-07-08) das ganze Dokument</p>	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/001831

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0320033	A	14-06-1989	NL 8702759 A AT 70468 T DE 3867048 D1 EP 0320033 A1 ES 2027373 T3 GR 3003651 T3 JP 1826663 C JP 2002847 A US 4981590 A US 5089299 A	16-06-1989 15-01-1992 30-01-1992 14-06-1989 01-06-1992 16-03-1993 28-02-1994 08-01-1990 01-01-1991 18-02-1992
US 6383386	B1	07-05-2002	DE 19824666 A1 CA 2272310 A1 CA 2272312 A1 CA 2272314 A1 CA 2272318 A1 CA 2299461 A1 CA 2299472 A1 WO 9962620 A1 WO 9962624 A1 WO 9915260 A1 WO 9915272 A1 WO 9915262 A1 WO 9915257 A1 EP 0951355 A1 EP 0959981 A1 EP 0939669 A1 EP 0946270 A1 EP 1017476 A1 EP 1007193 A1 JP 2002516740 T JP 2002516744 T NO 992432 A NO 992433 A NO 992434 A NO 992435 A NO 20000437 A NO 20000438 A PL 338474 A1 PL 338562 A1 US 6309545 B1 US 6299778 B1 US 6340379 B1 US 6299668 B1 US 6620320 B1 US 2002023874 A1 US 2002023419 A1	09-12-1999 01-04-1999 01-04-1999 01-04-1999 01-04-1999 09-12-1999 09-12-1999 09-12-1999 09-12-1999 01-04-1999 01-04-1999 01-04-1999 01-04-1999 27-10-1999 01-12-1999 08-09-1999 06-10-1999 12-07-2000 14-06-2000 11-06-2002 11-06-2002 12-07-1999 12-07-1999 12-07-1999 12-07-1999 03-04-2000 03-04-2000 06-11-2000 06-11-2000 30-10-2001 09-10-2001 22-01-2002 09-10-2001 16-09-2003 28-02-2002 28-02-2002
DE 10139559	A	20-02-2003	DE 10139559 A1 WO 03013708 A2	20-02-2003 20-02-2003
US 5342521	A	30-08-1994	FR 2668077 A1 DE 69112076 D1 DE 69112076 T2 DK 555269 T3 EP 0555269 A1 ES 2077249 T3 WO 9206775 A1	24-04-1992 14-09-1995 11-04-1996 08-01-1996 18-08-1993 16-11-1995 30-04-1992

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Nationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/001831

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5342521 A		JP 6502116 T	10-03-1994
DE 4105834 A	27-08-1992	DE 4105834 A1	27-08-1992
WO 9915262 A	01-04-1999	DE 19741498 A1	25-03-1999
		DE 19811708 A1	23-09-1999
		DE 19812035 A1	23-09-1999
		DE 19820580 A1	11-11-1999
		DE 19824666 A1	09-12-1999
		CA 2272310 A1	01-04-1999
		CA 2272312 A1	01-04-1999
		CA 2272314 A1	01-04-1999
		CA 2272318 A1	01-04-1999
		WO 9915260 A1	01-04-1999
		WO 9915272 A1	01-04-1999
		WO 9915262 A1	01-04-1999
		WO 9915257 A1	01-04-1999
		EP 0951355 A1	27-10-1999
		EP 0959981 A1	01-12-1999
		EP 0939669 A1	08-09-1999
		EP 0946270 A1	06-10-1999
		NO 992432 A	12-07-1999
		NO 992433 A	12-07-1999
		NO 992434 A	12-07-1999
		NO 992435 A	12-07-1999
		US 6309545 B1	30-10-2001
		US 6299778 B1	09-10-2001
		US 6340379 B1	22-01-2002
		US 6299668 B1	09-10-2001
		US 2002023874 A1	28-02-2002
		US 2002023419 A1	28-02-2002
		CA 2299461 A1	09-12-1999
		CA 2299472 A1	09-12-1999
		WO 9962620 A1	09-12-1999
		WO 9962624 A1	09-12-1999
		EP 1017476 A1	12-07-2000
		EP 1007193 A1	14-06-2000
		JP 2002516740 T	11-06-2002
		JP 2002516744 T	11-06-2002
		NO 20000437 A	03-04-2000
		NO 20000438 A	03-04-2000
		PL 338474 A1	06-11-2000
		PL 338562 A1	06-11-2000
		US 6383386 B1	07-05-2002
		US 6620320 B1	16-09-2003
US 6030632 A	29-02-2000	US 5490938 A	13-02-1996
		AT 184780 T	15-10-1999
		AU 692220 B2	04-06-1998
		AU 1515495 A	10-07-1995
		DE 69420862 D1	28-10-1999
		DE 69420862 T2	18-05-2000
		EP 0735852 A1	09-10-1996
		EP 0891712 A1	20-01-1999
		JP 9510629 T	28-10-1997
		WO 9517152 A1	29-06-1995
		US 6126931 A	03-10-2000
		US 6264936 B1	24-07-2001

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/001831

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 6030632	A		US	5869073 A	09-02-1999
			US	5681468 A	28-10-1997
DE 4200104	A	08-07-1993	DE	4200104 A1	08-07-1993